

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 4 月 7 日 (07.04.2005)

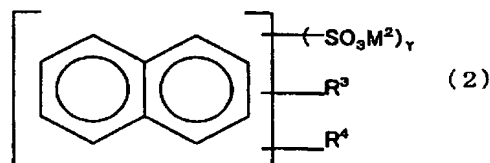
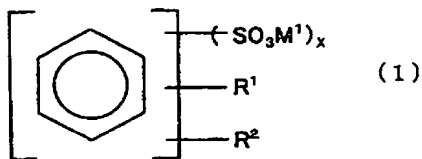
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/030885 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 11/00 (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木 6-1 0-1 六本木ヒルズ森タワー 23 階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/014189
- (22) 国際出願日: 2004 年 9 月 28 日 (28.09.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-341633 2003 年 9 月 30 日 (30.09.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1630811 東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 黄木 康弘 (OKI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒3928502 長野県諏訪市大和三丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 北村 和彦 (KITAMURA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒3928502 長野県諏訪市大和三丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 林 広子 (HAYASHI, Hiroko) [JP/JP]; 〒3928502 長野県諏訪市大和三丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INK COMPOSITION, METHOD OF INK-JET RECORDING, AND PRINT

(54) 発明の名称: インク組成物、インクジェット記録方法及び記録物



(57) Abstract: An ink composition which contains a metal phthalocyanine type cyan dye and can give an image having improved indoor storage stability (gas resistance). The ink composition comprises water, a metal phthalocyanine type cyan dye, and a sulfo-containing aromatic compound and/or a salt thereof which each is represented by the following general formula (1) and/or (2). Also provided are: a method of ink-jet recording comprising ejecting droplets of an ink composition and adhering the droplets to a recording medium to conduct recording, wherein the ink composition to be used is the ink composition described above; and a print characterized by being obtained by recording with that ink composition. (Chemical formula 1) (In the formula, M¹ represents a counter ion as a component of the salt; X is an integer of 1 to 3; and R¹ and R² may be the same or different and each represents hydrogen, C₁₋₆ alkyl, or C₁₋₆ alkoxy.) (Chemical formula 2) (In the formula, M² represents a counter ion as a component of the salt; Y is an integer of 1 to 4; and R³ and R⁴

may be the same or different and each represents hydrogen, C₁₋₆ alkyl, or C₁₋₆ alkoxy.)

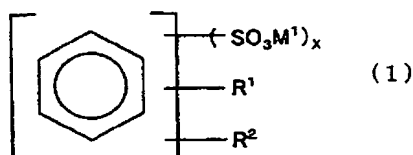
[続葉有]



(57) 要約:

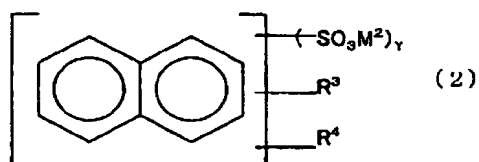
本発明の目的は、金属フタロシアニン系シアン染料を用いたインク組成物により作成される画像の室内保存性(ガス耐性)を向上させることのできるインク組成物を提供することにある。本発明は、少なくとも、水と、金属フタロシアニン系シアン染料と、下記の一般式(1)及び／又は(2)で表されるスルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩とを含んでなるインク組成物を提供する。また、本発明は、インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として上記インク組成物を使用するインクジェット記録方法を提供する。さらに、本発明は、上記インク組成物を用いて記録されたことを特徴とする記録物を提供する。

【化1】



(式中、 M^1 は塩を構成する対イオンを示し、 X は1～3の整数を示し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示し、 R^1 及び R^2 は同一でも異なっても良い。)

【化2】



(式中、 M^2 は塩を構成する対イオンを示し、 Y は1～4の整数を示し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示し、 R^3 及び R^4 は同一でも異なっても良い。)

明 細 書

インク組成物、インクジェット記録方法及び記録物

技術分野

- [0001] 本発明は、作成される画像の室内保存性(ガス耐性)を向上させることのできるインク組成物、詳細には、画像の変退色を効果的に防止することのできる金属フタロシアニン系シアン染料含有インク組成物に関する。

背景技術

- [0002] 従来から、優れたシアン色等の画像を発色させるためのインク組成物として、金属フタロシアニン系シアン染料を用いたインク組成物が広く利用されている。また、昨今、このような画像を発色させるインク組成物を、他の色を発色させるための一又は二以上のインク組成物とともに用いて画像を形成し、得られた複数色からなる画像(カラー画像)を室内等において掲示することが普及している。
- [0003] しかし、この金属フタロシアニン系シアン染料を用いたインク組成物では、金属フタロシアニン系シアン染料が空気中に存在するオゾン、窒素酸化物や硫黄酸化物のような酸化性ガスに対する耐性、特に耐オゾン性に劣ることから、他色のインク組成物とともに複数色の画像を形成し、該画像を室内に掲示すると、該シアン染料から形成される画像が早期に変退色を起こすという問題があった。
- [0004] このような金属フタロシアニンの変退色を防止するために、種々のインク組成物が開発されている。例えば、WO99/50363号公報には、銅フタロシアニン系シアン染料と、イミダゾール誘導体と、酸化防止剤、糖、4位に水酸基又はアミノ基を有するナフタレン-1-スルホン酸の何れかを含んでなるシアンインク組成物が、耐光性を向上させる手段として開示されている(特許文献1)。しかし、このインク組成物では、オゾンガスの耐性については評価されておらず、また、使用成分の分子内に水酸基、アミノ基があり、これに起因して、窒素酸化物(NO_x ガス)により画像が緑変又は黒変現象を起こすという問題がある。

特許文献1: WO99/50363号公報

発明の開示

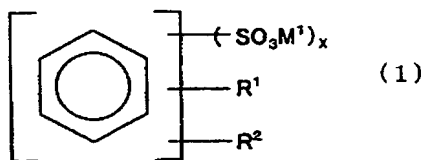
発明が解決しようとする課題

- [0005] 従って、本発明の目的は、金属フタロシアニン系シアン染料を用いたインク組成物により作成される画像の室内保存性(ガス耐性)を向上させることのできるインク組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

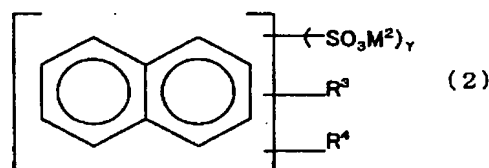
- [0006] 本発明者等は、鋭意研究した結果、金属フタロシアニン系シアン染料とともに、特定成分を含有させたインク組成物が、前記目的を達成し得ることの知見を得た。
- [0007] 本発明は、前記知見に基づきなされたもので、「1」少なくとも、水と、金属フタロシアニン系シアン染料と、下記の一般式(1)及び／又は(2)で表されるスルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩とを含んでなることを特徴とするインク組成物を提供するものである。

- [0008] [化1]



(式中、 M^1 は塩を構成する対イオンを示し、 x は1～3の整数を示し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示し、 R^1 及び R^2 は同一でも異なっても良い。)

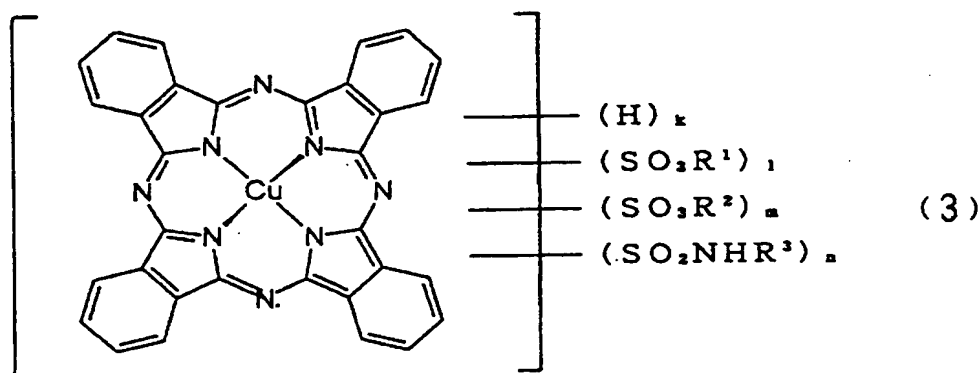
[0009] [化2]



(式中、 M^2 は塩を構成する対イオンを示し、 Y は1～4の整数を示し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示し、 R^1 及び R^2 は同一でも異なっても良い。)

[0010] また、本発明は、「2」前記金属フタロシアニン系シアン染料が、下記の式(3)で表される銅フタロシアニン系染料である「1」に記載のインク組成物。:

[0011] [化3]



[式中、 R^1 は、 H 、アルカリ金属または $-NH_4$ を表し、 R^2 は、アルカリ金属 または $-NH_4$ を表し、 R^3 は、 H 、置換されても良いアルキル基または置換されても良いアリール基を表す。また、 k 、 l 、 n は、それぞれ0～3、 m は、1～4の自然数であり、且つ $k + l + m + n = 4$ である。]

[0012] 「3」前記銅フタロシアニン系染料が、C. I. ダイレクトブルー86、87、及び／又は19である「2」に記載のインク組成物。:「4」前記金属フタロシアニン系シアン染料は、可視域(400～800nm)における吸収スペクトルが波長590～650nmに最大吸収ピークを有する染料である「1」～「3」の何れかに記載のインク組成物。:「5」前記金属フタロシアニン系シアン染料は、可視域(400～800nm)における吸収スペクトルが波長590～615nmに最大吸収ピークを有する染料である「1」～「4」の何れかに記載のインク組成物。:「6」前記金属フタロシアニン系シアン染料は、可視域(400～8

00nm)における吸収スペクトルが波長590〜605nmに最大吸収ピークを有する染料である「1」〜「5」の何れかに記載のインク組成物。:「7」前記スルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩が、スルホ基を2つ以上有する「1」〜「6」の何れかに記載のインク組成物。:「8」前記スルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩が、1, 3-ベンゼンジスルホン酸、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸、ナフタレン-1, 6-ジスルホン酸、ナフタレン-2, 6-ジスルホン酸、ナフタレン-2, 7-ジスルホン酸、ナフタレン-1, 3, 6-トリスルホン酸、及びそれらの塩からなる群より選択される少なくとも1種である「7」記載のインク組成物。:「9」前記前記スルホ基を有する芳香族化合物の塩が、アルカリ金属塩である、「1」〜「8」の何れかに記載のインク組成物。:「10」前記スルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩を、インク組成物全量に対して0.1〜10重量%含んでなる「1」〜「9」の何れかに記載のインク組成物。:「11」前記金属フタロシアニン系シアン染料と、前記スルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩との含有比率が、1:0.1〜1:10の範囲内にある「1」〜「10」の何れかに記載のインク組成物。:「12」更に、ノニオン系界面活性剤を含んでなる「1」〜「11」の何れかに記載のインク組成物。:「13」前記ノニオン系界面活性剤が、アセチレングリコール系界面活性剤である「12」記載のインク組成物。:「14」前記ノニオン系界面活性剤をインク組成物全量に対して0.1〜5重量%含んでなる「12」又は「13」に記載のインク組成物。:「15」更に、浸透促進剤を含んでなる「1」〜「14」の何れかに記載のインク組成物。:「16」前記浸透促進剤が、グリコールエーテル類である「15」に記載のインク組成物。:「17」20℃におけるインク組成物のpHが、8.0〜10.5である「1」〜「16」の何れかに記載のインク組成物。:「18」インクジェット記録方法において用いられる「1」〜「17」の何れかに記載のインク組成物。:「19」前記インクジェット記録方法が、電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いた記録方法である「18」に記載のインク組成物。:「20」「1」〜「19」の何れかに記載のインク組成物を少なくとも備えることを特徴とするインクカートリッジ。:「21」インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として「1」〜「19」の何れかに記載のインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。:「22」「1」〜「19」の何れかに記

載のインク組成物を用いて記録されたことを特徴とする記録物。:をそれぞれ提供するものである。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明に係る望ましい第1の態様のインク組成物に含有される染料(C. I. ダイレクトブルー199)(*1)の分光特性(吸収波長)を示す図である。

[図2]本発明に係る望ましい第2の態様のインク組成物に含有される染料(C. I. ダイレクトブルー86)(*4)の分光特性(吸収波長)を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明のインク組成物について、その好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

[0015] 本発明のインク組成物は、既述の通り、少なくとも、水と、金属フタロシアニン系シアン染料と、前記の一般式(1)及び／又は(2)で表されるスルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩とを含んでなることを特徴とする。

[0016] 本発明のインク組成物は、かかる構成からなるものであるため、シアン画像の早期の退色を効果的に防止することができ、延いてはこれにより作成される画像の室内保存性(ガス耐性)を向上させることができる。

[0017] 本発明のインク組成物は、水又は、水と水溶性有機溶剤からなる水性媒体中に、少なくとも、金属フタロシアニン系シアン染料と、前記の一般式(1)及び／又は(2)で表されるスルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩を含有し、必要に応じ、保湿剤、粘度調整剤、pH調整剤やその他の添加剤を含んでなることができる。

[0018] 本発明のインク組成物で使用されるシアン染料は、金属フタロシアニン系シアン染料である限り特に限定されるものではないが、特に銅フタロシアニン系染料において、より改善効果が得られるものである。

[0019] 銅フタロシアニン系染料としては、例えば、前記の式(3)で表わされる染料が挙げられる。

[0020] 具体的には、格段の改善効果が得られる点で、C. I. ダイレクトブルー86, 87, 199等が挙げられる。

[0021] これらの染料は、単独であるいは併用して用いることも可能であり、更に上記に示し

た以外の染料と併用して用いることもできる。

- [0022] また、金属フタロシアニン系シアン染料として、可視域(400〜800nm)における吸収スペクトルが波長590〜650nm、特に590〜615nm、とりわけ590〜605nmに最大吸収ピークを有する染料を使用することが耐オゾン性能力向上の点で好ましい。
- [0023] 金属フタロシアニン系シアン染料の含有量は、染料の種類、溶媒成分の種類等により適宜決定されるが、インク組成物全重量に対し、好ましくは0.1〜10重量%、更に好ましくは0.5〜5重量%の範囲である。0.1重量%以上とすることで、記録媒体上での発色性又は画像濃度を確保でき、10重量%以下とすることで、インク組成物の粘度調整が容易となり吐出信頼性や目詰まり性等の特性が容易に確保できる。
- [0024] 本発明のインク組成物においては、上記の金属フタロシアニン系シアン染料を含有したインク組成物を用いてベタ印刷した場合に見られる変退色(金属フタロシアニン系シアン染料が耐ガス性、特に耐オゾン性に劣ることに起因すると考えられる現象)を弱める、もしくは無くするために、前記一般式(1)及び／又は(2)で表されるスルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩を少なくとも1種含有する。
- [0025] 本発明は、かかる一般式(1)及び／又は(2)で表されるスルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩を、金属フタロシアニン系シアン染料と組み合わせて使用することにより、NO_xガスに由来する緑変・黒変現象を起こすことなく、オゾンガスに由来する画像の変退色を抑止し、画像の耐退色性を飛躍的に向上させたものである。
- [0026] また、本発明においては、水と前記金属フタロシアニン系シアン染料と前記スルホ基を有する芳香族化合物又はその塩を少なくとも1種含有するインク組成物であれば、シアンインク組成物は勿論のこと、例えば、ブラックインク組成物等のシアンとは異なる色のインク組成物であっても、ベタ印刷した場合に見られる変退色を効果的に防止することができる。これら各種のインク組成物を作製するためには、従来公知の他の染料と併用することができる。
- [0027] 一般式(1)及び／又は(2)で表されるスルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩としては、分子構造中にスルホ基を少なくとも1つ有する芳香族化合物又はそ

の塩であればいかなるものでも良いが、スルホ基を2つ以上有するもの、特に、1, 3-ベンゼンジスルホン酸、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸、ナフタレン-1, 6-ジスルホン酸、ナフタレン-2, 6-ジスルホン酸、ナフタレン-2, 7-ジスルホン酸、ナフタレン-1, 3, 6-トリスルホン酸、及びそれらの塩からなる群より選択される少なくとも1種が、得られる画像の耐オゾン性の改善の点で好ましい。

[0028] 前記スルホ基を有する芳香族化合物の塩は、塩の形で添加され、インク組成物中に含有されることも可能であり、また、該スルホ基を有する芳香族化合物と塩基とが別々に添加され、インク組成物中に含有されることも可能である。このような塩としては、その構成する対イオンに特に限定されず、例えば、金属塩やアンモニウム塩等が挙げられるが、特にアルカリ金属塩が好ましく、具体的には、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩等が挙げられる。

[0029] 前記スルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の含有量は、該スルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の種類、染料の種類、溶媒成分の種類等により適宜決定されるが、インク組成物全重量に対し、好ましくは0.1〜10重量%、更に好ましくは0.5〜10重量%の範囲である。

[0030] 本発明のインク組成物においては、前記金属フタロシアニン系シアン染料と、前記スルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩との含有比率は、効果的に耐ガス性を向上し且つインクの信頼性を確保する点で、1:0.1〜1:10、特に、1:0.2〜1:5の範囲内にあることが好ましい。

[0031] 所定の染料およびスルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の量を安定して溶解させるためには、インク組成物のpH(20℃)は8.0以上であることが好ましい。また、インク組成物が接する各種部材との耐材料性を考慮すると、インク組成物のpHは10.5以下であることが好ましい。これらの事項をよりよく両立させるためには、インク組成物のpHを8.0〜10.5、特に8.5〜10.0に調整することがより好ましい。

[0032] 本発明のインク組成物は、さらに蒸気圧が純水よりも小さい水溶性有機溶剤及び／又は糖類から選ばれる保湿剤を含むことができる。

[0033] 保湿剤を含むことにより、インクジェット記録方式において、水分の蒸発を抑制して

インクを保湿することができる。また、水溶性有機溶剤であれば、吐出安定性を向上させたり、インク特性を変化させることなく粘度を容易に変更することができる。

- [0034] 水溶性有機溶剤は、溶質を溶解する能力を持つ媒体を指しており、有機性で蒸気圧が水より小さい水溶性の溶媒から選ばれる。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類、アセトニルアセトン等のケトン類、γ-ブチロラクトン、リン酸トリエチル等のエステル類、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、チオジグリコール等が望ましい。
- [0035] また、糖類としては、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等が好ましい。
- [0036] 保湿剤は、インク組成物全量に対して、好ましくは5〜50重量%、より好ましくは5〜30重量%、さらに好ましくは5〜20重量%の範囲で添加される。5重量%以上であれば、保湿性が得られ、また、50重量%以下であれば、インクジェット記録に用いられる粘度に調整しやすい。
- [0037] また、本発明のインク組成物には、溶剤として含窒素系有機溶剤を含んでなることが好ましい。含窒素系有機溶剤としては、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ε-カプロラクタム等が挙げられ、中でも、2-ピロリドンが好適に用いられることができる。それらは、単独または2種以上併用して用いられることもできる。
- [0038] その含有量は、0.5〜10重量%が好ましく、さらに好ましくは1〜5重量%である。その含有量を、0.5重量%以上とすることで、添加することによる本発明の色材の溶解性向上を図ることができ、10重量%以下とすることで、インク組成物が接する各種部材との耐材料性を悪化させることがない。
- [0039] また、本発明のインク組成物には、インクの速やかな定着(浸透性)を得ると同時に、1ドットの真円度を保つのに効果的な添加剤として、ノニオン系界面活性剤を含むことが好ましい。

- [0040] 本発明に用いることのできるノニオン系界面活性剤としては、例えば、アセチレングリコール系界面活性剤が挙げられる。アセチレングリコール系界面活性剤として、具体的には、サーフィノール465、サーフィノール104(以上、Air Products and Chemicals Inc. 製)、オルフィンE1010、オルフィンPD001、オルフィンSTG(以上、日信化学工業(株)製、商品名)等が挙げられる。その添加量は好ましくは0.1〜5重量%、更に好ましくは0.5〜2重量%である。添加量を0.1重量%以上とすることで、十分な浸透性を得ることができ、また、5重量%以下とすることで、画像のにじみの発生を防止し易い。
- [0041] 本発明のインク組成物は、さらに、浸透性を向上できる点で、浸透促進剤を含んでなることが好ましい。該浸透促進剤として、グリコールエーテル類を添加することにより、より浸透性が増すとともに、カラー印刷を行った場合の隣合うカラーインクとの境界のブリードが減少し、非常に鮮明な画像を得ることができる。
- [0042] グリコールエーテル類としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。その添加量は3〜30重量%、好ましくは5〜15重量%である。添加量が3重量%未満であると、ブリード防止の効果が得られないおそれがある。また、30重量%を越えると画像のにじみが発生するばかりか、油状分離が起きるためにこれらのグリコールエーテル類の溶解助剤が必要となり、それに伴ってインクの粘度が上昇し、インクジェットヘッドでは吐出が難しくなる。
- [0043] さらに、本発明のインク組成物には、必要に応じて、トリエタノールアミンやアルカリ金属の水酸化物等のpH調整剤、尿素およびその誘導体等のヒドロトロピー剤、アルギン酸ナトリウム等の水溶性ポリマー、水溶性樹脂、フッ素系界面活性剤、防カビ剤、防錆剤、防腐剤等が添加されてもよい。
- [0044] 本発明のインク組成物の調製方法としては、たとえば、各成分を十分混合溶解し、孔径0.8 μ mのメンブランフィルターで加圧濾過したのち、真空ポンプを用いて脱気

処理して調製する方法などがある。

- [0045] 本発明はまた、前述したインク組成物を少なくとも備えるインクカートリッジを提供することができる。本発明のインクカートリッジによれば、形成画像の室内保存性(ガス耐性)を向上させることができ、画像の早期の変退色を効果的に防止することができるインクの運搬等、取り扱いの容易化を可能とする。
- [0046] 次に、上述のインク組成物を用いた本発明の記録方法について説明する。本発明の記録方法はインク組成物を微細孔から液滴として吐出させ、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方式がとりわけ好適に使用できるが、一般の筆記具用、記録計、ペンプロッター等の用途にも使用できることは言うまでもない。
- [0047] インクジェット記録方式としては、従来公知の方式はいずれも使用でき、特に圧電素子の振動を利用して液滴を吐出させる方法(電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いた記録方法)や熱エネルギーを利用する方法においては優れた画像記録を行うことが可能である。
- [0048] また、本発明の記録物は、上述のインク組成物を用いて記録されたもので、画像の室内保存性(ガス耐性)に優れたものであり、早期の変退色を生じることがない。
- [0049] 以下に、本発明の実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、斯かる実施例により何等制限されるものではない。
- [0050] (発明の望ましい第1の態様)
- [実施例1〜8及び比較例1〜6]
- 表1に示す配合割合で各成分を混合して溶解させ、孔径 $1\mu\text{m}$ のメンブランフィルターにて加圧濾過を行なって、実施例1〜8及び比較例1〜6のインク組成物を調製した。
- [0051] [表1]

	実施例										比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
色材																				
溶剤など																				
	GLダイレクトブルー189(*1)	1	1.5	1	1	0.5	1	0.5	1	1	1	1	1	1.5	1	1	1	1	1	1
	グリセリン	10	5	10	10	3	3			10	10	10	5	10	10	10	10	10	10	10
	トリエチレングリコール	10	10	10	10	15	15	20	20	5	5	5	10	10	10	10	10	10	10	10
	2-ピロリドン	1	1	1	1	0.5	0.5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	トリエタノールアミン	1				0.5	0.5			1	1	1								
	ジエチレングリコールモノブチルエーテル			10	10										10	10	10	10	10	10
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	10	10			12	12	10	10	10	10	10	10							
	オルフィンE1010(*2)	1	1			0.5	0.5			1	1	1	1							
	オルフィンPD001(*2)			1	1			1	1					1	1	1				
	水酸化リチウム1水和物			0.4										0.4	0.4	0.4				
	アンモニア水(25%aq.)			2.7																2.6
	ベンゼンスルホン酸ナトリウム	3																		
	ベンゼン-1,3-ジスルホン酸2ナトリウム					0.1														
	ベンゼン-1,3-ジスルホン酸2カリウム					0.5														
	ナフタレン-1-スルホン酸			2	2															
	ナフタレン-1-スルホン酸ナトリウム						0.1													
	ナフタレン-1,5-ジスルホン酸2ナトリウム	3																		
	ナフタレン-1,6-ジスルホン酸2ナトリウム							5												
	6-アミノナフタレン-1-スルホン酸														2					
	p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム														3					
	3-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸2ナトリウム														3					
	ナフタレン-1-カルボン酸																			
	エタン-1-スルホン酸																		2	
その他	Proxel XL-2(*3)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	色材と芳香族スルホン酸の比率	1:3	1:2	1:2	1:2	1:0.2	1:1	1:0.1	1:10	1:10	1:3	1:3	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2

*1:図11に記載の吸収波長を持つものを使用

*2:日信化学株式会社製

*3:Avecia Ltd.製

[0052] なお、表1中に示すインク組成物の各成分はインク組成物全量に対する各成分の重量%を示し、残量は水である。

[0053] 上記の実施例1〜8及び比較例1〜6に記載のインク組成物を、インクジェットプリンタEM930C(セイコーエプソン株式会社製)を用いて、これの専用カートリッジ(Cyan室)に充填して、インクジェット専用記録媒体(PM写真用紙:セイコーエプソン株式会社製)に印字し、以下の各評価を行なった。

[0054] 《耐オゾン性評価》

上記のカートリッジを用い、OD(Optical Density)が、0.9〜1.1の範囲に入るようにDutyを調整して印刷を行って得られた印刷物を、オゾンウエザーメーターOMS-H型(商品名、(株)スガ試験機製)を用い、24℃、相対湿度60%RH、オゾン濃度10ppmの条件下にて、印刷物を所定時間(6, 12時間)曝露した。

[0055] 曝露後、それぞれの印刷物のODを、濃度計(Spectrolino: Gretag社製)を用いて測定し、次式により光学濃度残存率(ROD)を求め、下記判定基準により、評価した。

[0056] $ROD(\%) = (D/D_0) \times 100$

D: 曝露試験後のOD

D₀: 曝露試験前のOD

(但し、測定条件は、Filter: Red, 光源: D50, 視野角: 2度)

[0057] [判定基準]

評価A: RODが90%以上

評価B: RODが80%以上90%未満

評価C: RODが70%以上80%未満

評価D: RODが70%以下

[0058] 《耐窒素酸化物性の評価》

実施例1〜8及び比較例1〜6のインク組成物を充填した上記のカートリッジを用い、OD(Optical Density)が、0.9〜1.1の範囲に入るようにDutyを調整して得られた印刷物を、ガス腐食試験機GS-UV型(商品名、(株)スガ試験機製)を用い、24℃、相対湿度60%RH、二酸化窒素濃度10ppmの条件下にて、印刷物を所定時間(6, 12時間)曝露した。

[0059] 曝露後、それぞれの印刷物のCIE-L*a*b*座標を、濃度計(Spectrolino: Gretag社製)を用いて測定し、次式により色差(ΔE)を求め、下記の判定基準により評価した。

$$[0060] \quad \Delta E = \{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2\}^{1/2}$$

L^* 、 a^* 、 b^* : 曝露試験後の各座標値

L_0^* 、 a_0^* 、 b_0^* : 曝露試験前の各座標値

[0061] [判定基準]

評価A: ΔE が3未満

評価B: ΔE が3以上10未満

評価C: ΔE が10以上20未満

評価D: ΔE が20以上

[0062] 《耐目詰り性》

インク組成物をインクジェットプリンタEM-930C(セイコーエプソン株式会社製)に充填し、10分間連続して印刷し、ノズルからインクが吐出していることを確認後、印字を停止した。ヘッドにキャップをせずにプリンタを、実施例1〜8及び比較例1〜6の各インク組成物について40℃、25%RHの環境に2週間放置した。放置後、ノズルのクリーニング操作を行い、その後印字を行った。カスレ、抜けなどの不良印字がなく、初期と同等の印字が可能となるまでのクリーニング操作の回数で、そのインクの目詰まり特性を評価した。

[0063] [判定基準]

評価A: 1〜5回のクリーニング操作で初期と同等の印字が得られる場合

評価B: 6〜10回のクリーニング操作で初期と同等の印字が得られる場合

評価C: 11〜15回のクリーニング操作で初期と同等の印字が得られる場合

評価D: 16回以上のクリーニング操作によっても初期と同等の印字は不可能

[0064] 得られた評価結果を表2に示す。

[0065] [表2]

		耐オゾン性		耐NO ₂ 性		目詰り性
		6時間	12時間	6時間	12時間	
実施例	1	A	A	A	A	A
	2	A	B	A	A	B
	3	A	B	A	A	A
	4	A	C	A	A	A
	5	A	B	A	A	A
	6	A	B	A	A	A
	7	A	C	A	A	A
	8	A	A	A	A	B
比較例	1	B	D	A	A	A
	2	A	A	D	D	A
	3	A	B	D	D	B
	4	A	B	D	D	A
	5	B	D	A	A	A
	6	B	D	A	A	B

[0066] (発明の望ましい第2の態様)

[実施例9～13及び比較例7～9]

表3に示す配合割合で各成分を混合して溶解させ、孔径1 μ mのメンブランフィルターにて加圧濾過を行って、実施例9～13及び比較例7～9のインク組成物を調製した。

[0067] [表3]

	実施例	比較例							
		9	10	11	12	13	7	8	9
色材 溶剤など	C1ダイレクトブルー-88(*4)	1	1	1.5	1.5	0.5	1	1	1
	グリセリン	5	5	5	10	10	5	5	5
	トリエチレングリコール	5	10	10	3	3	5	5	10
	2-ピロリドン		1	1	2	2			1
	トリエタノールアミン	1			0.5	0.5	1	1	1
	ジエチレングリコールモノブチルエーテル				8	8			
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	10	10	10			10	10	10
	オルフィンE1010(*5)		1	1					1
	オルフィンPD001(*5)	1			1	1	1	1	1
	水酸化カリウム			1					
添加剤	ベンゼンスルホン酸			3					
	ナフタレン-2-スルホン酸ナトリウム		3						
	ナフタレン-2,6-ジスルホン酸ナトリウム	4							
	ナフタレン-2,7-ジスルホン酸ナトリウム				5				
	ナフタレン-1,3,6-トリスルホン酸ナトリウム					10			
	4,5-ジピロキジナフタレン-2,6-ジスルホン酸ナトリウム							4	
	7-アミノ-4-ヒドロキシナフタレン-2-スルホン酸ナトリウム								3
その他	Proxel XL-2(*6)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	水								
	色材と芳香族スルホン酸の比率	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	
		1:4	1:3	1:2	1:3.3	1:10	—	1:4	
								1:3	

*4:図2に記載の吸収波長を持つものを使用

*5:日信化学株式会社製

*6:Avicia Ltd.製

[0068] なお、表3中に示すインク組成物の各成分はインク組成物全量に対する各成分の重量%を示し、残量は水である。

[0069] 上記の実施例9～13及び比較例7～9に記載のインク組成物を、望ましい第1の態様と同様の方法にて印刷を行い、以下の各評価を行った。

[0070] 《耐オゾン性の試験》

オゾン濃度を2ppmとした以外は、望ましい第1の態様と同様の方法にて、オゾン曝露を行った。

[0071] 曝露後、それぞれの印刷物のODを、濃度計(Spectrolino: Gretag社製)を用いて測定し、光学濃度残存率(ROD)を求め、下記判定基準により、評価した。

[0072] [判定基準]

評価A: RODが90%以上

評価B: RODが80%以上90%未満

評価C: RODが70%以上80%未満

評価D: RODが70%以下

[0073] <<窒素酸化物性の試験>>

実施例9〜13及び比較例7〜9のインク組成物について、望ましい第1の態様と同様の方法にて、二酸化窒素曝露を行った。

[0074] 曝露後、それぞれの印刷物のCIE-L*a*b*座標を、濃度計(Spectrolino: Gretag社製)を用いて測定し、色差(ΔE)を求め、下記の判定基準により評価した。

[0075] [判定基準]

評価A: ΔE が3未満

評価B: ΔE が3以上10未満

評価C: ΔE が10以上20未満

評価D: ΔE が20以上

[0076] <<耐目詰り性>>

望ましい第1の態様と同様の方法にて、実施例9〜13及び比較例7〜9の各インク組成物について耐目詰り性の試験を行い、その回復性を以下の判定基準により評価した。

[0077] [判定基準]

評価A: 1〜5回のクリーニング操作で初期と同等の印字が得られる場合

評価B: 6〜10回のクリーニング操作で初期と同等の印字が得られる場合

評価C: 11〜15回のクリーニング操作で初期と同等の印字が得られる場合

評価D: 16回以上のクリーニング操作によっても初期と同等の印字は不可能

[0078] 得られた評価結果を表4に示す。

[0079] [表4]

		耐オゾン性		耐NO ₂ 性		目詰り性
		6時間	12時間	6時間	12時間	
実施例	9	A	B	A	A	B
	10	A	C	A	A	A
	11	B	C	A	A	A
	12	A	B	A	A	B
	13	A	A	A	A	C
比較例	7	C	D	A	A	A
	8	A	B	D	D	B
	9	A	C	D	D	A

産業上の利用可能性

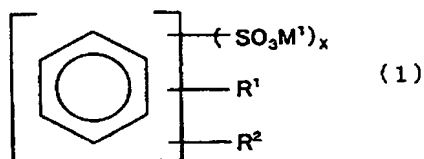
[0080] 本発明は、金属フタロシアニン系シアン染料を用いたインク組成物であつて、形成画像の室内保存性(ガス耐性)を向上させることができ、更には画像の早期の変退色を効果的に防止することができるインク組成物、並びにこれを用いたインクジェット記録方法及び記録物として、産業上の利用可能性を有する。

[0081] 本発明のインク組成物は、得られる画像の室内保存性(ガス耐性)を向上させることができ、画像の早期の変退色を効果的に防止することができるという優れた効果を奏する。

請求の範囲

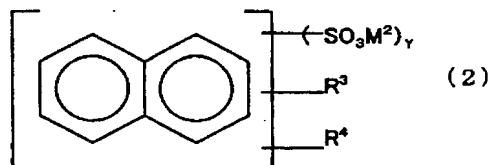
- [1] 少なくとも、水と、金属フタロシアニン系シアン染料と、下記の一般式(1)及び／又は(2)で表されるスルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩とを含んでなることを特徴とするインク組成物。

[化1]



(式中、 M^1 は塩を構成する対イオンを示し、 x は1～3の整数を示し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示し、 R^1 及び R^2 は同一でも異なっても良い。)

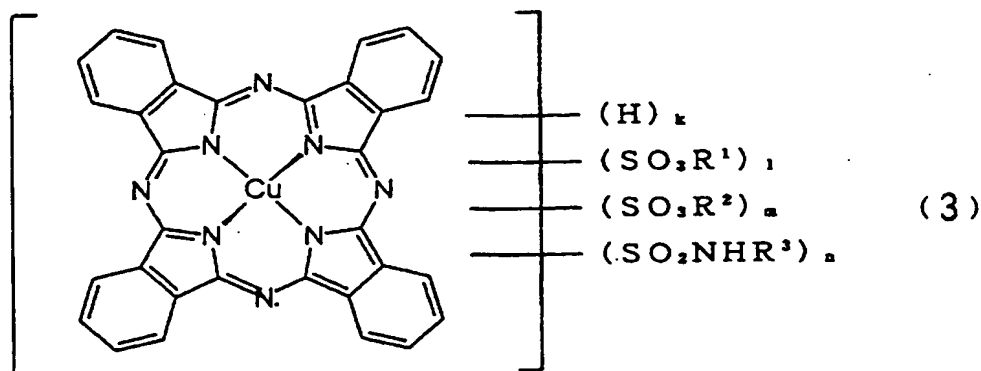
[化2]



(式中、 M^2 は塩を構成する対イオンを示し、 y は1～4の整数を示し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示し、 R^3 及び R^4 は同一でも異なっても良い。)

- [2] 前記金属フタロシアニン系シアン染料が、下記の式(3)で表される銅フタロシアニン系染料である、請求項1に記載のインク組成物。

[化3]



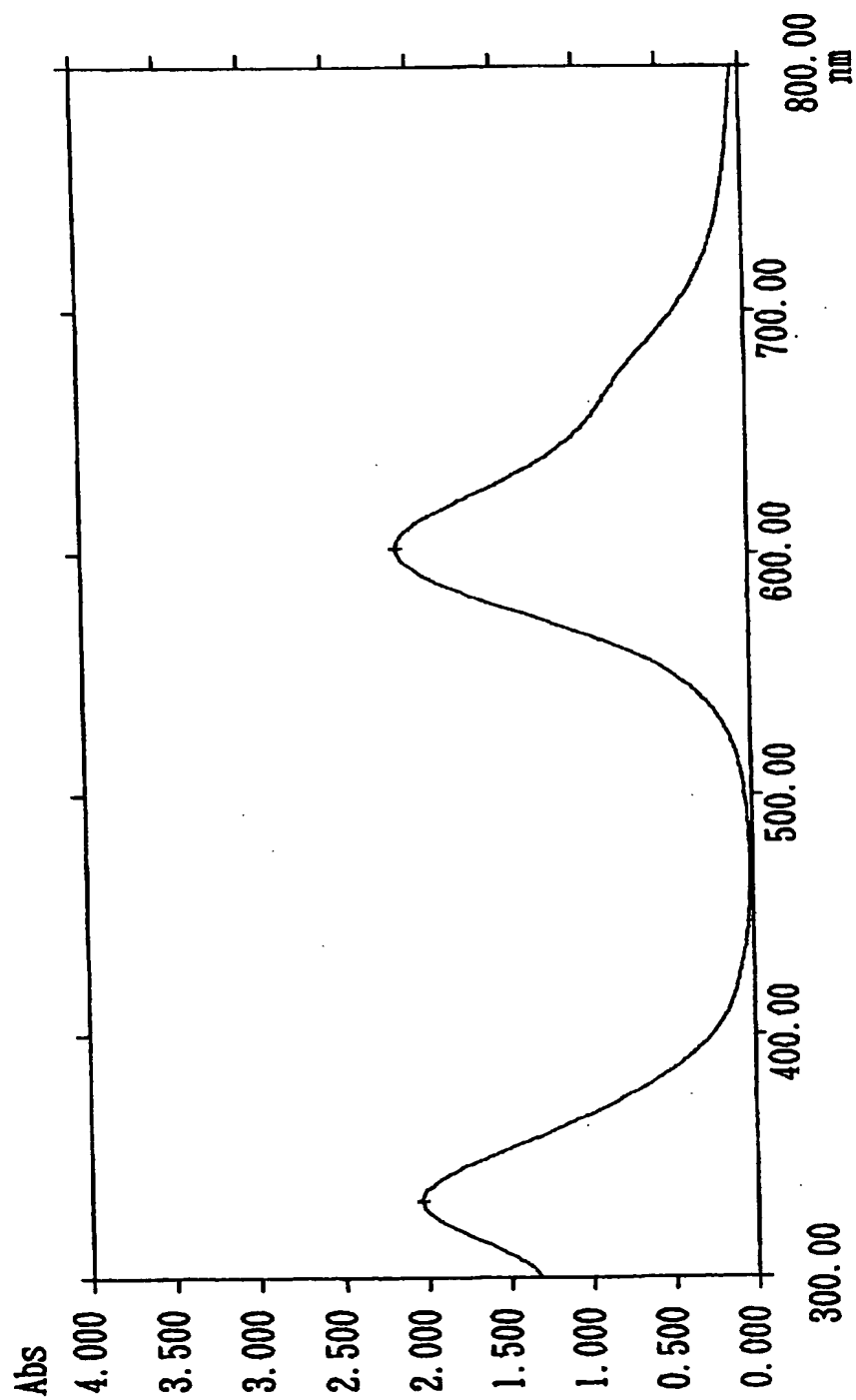
[式中、R¹は、H、アルカリ金属または-NH₄を表し、R²は、アルカリ金属 または-NH₄を表し、R³は、H、置換されても良いアルキル基または置換されても良いアリール基を表す。また、k、l、mは、それぞれ0～3、nは、1～4の自然数であり、且つk + l + m + n = 4である。]

- [3] 前記銅フタロシアニン系染料が、C. I. ダイレクトブルー86、87、及び／又は199である、請求項2に記載のインク組成物。
- [4] 前記金属フタロシアニン系シアン染料は、可視域(400～800nm)における吸収スペクトルが波長590～650nmに最大吸収ピークを有する染料である、請求項1～3の何れかに記載のインク組成物。
- [5] 前記金属フタロシアニン系シアン染料は、可視域(400～800nm)における吸収スペクトルが波長590～615nmに最大吸収ピークを有する染料である、請求項1～4の何れかに記載のインク組成物。
- [6] 前記金属フタロシアニン系シアン染料は、可視域(400～800nm)における吸収スペクトルが波長590～605nmに最大吸収ピークを有する染料である、請求項1～5の何れかに記載のインク組成物。
- [7] 前記スルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩が、スルホ基を2つ以上有する、請求項1～6の何れかに記載のインク組成物。
- [8] 前記スルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩が、1, 3-ベンゼンジスルホン酸、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸、ナフタレン-1, 6-ジスルホン酸、ナフタレン-2, 6-ジスルホン酸、ナフタレン-2, 7-ジスルホン酸、ナフタレン-1, 3, 6-トリスルホン酸、及びそれらの塩からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項7記載のインク組成物。

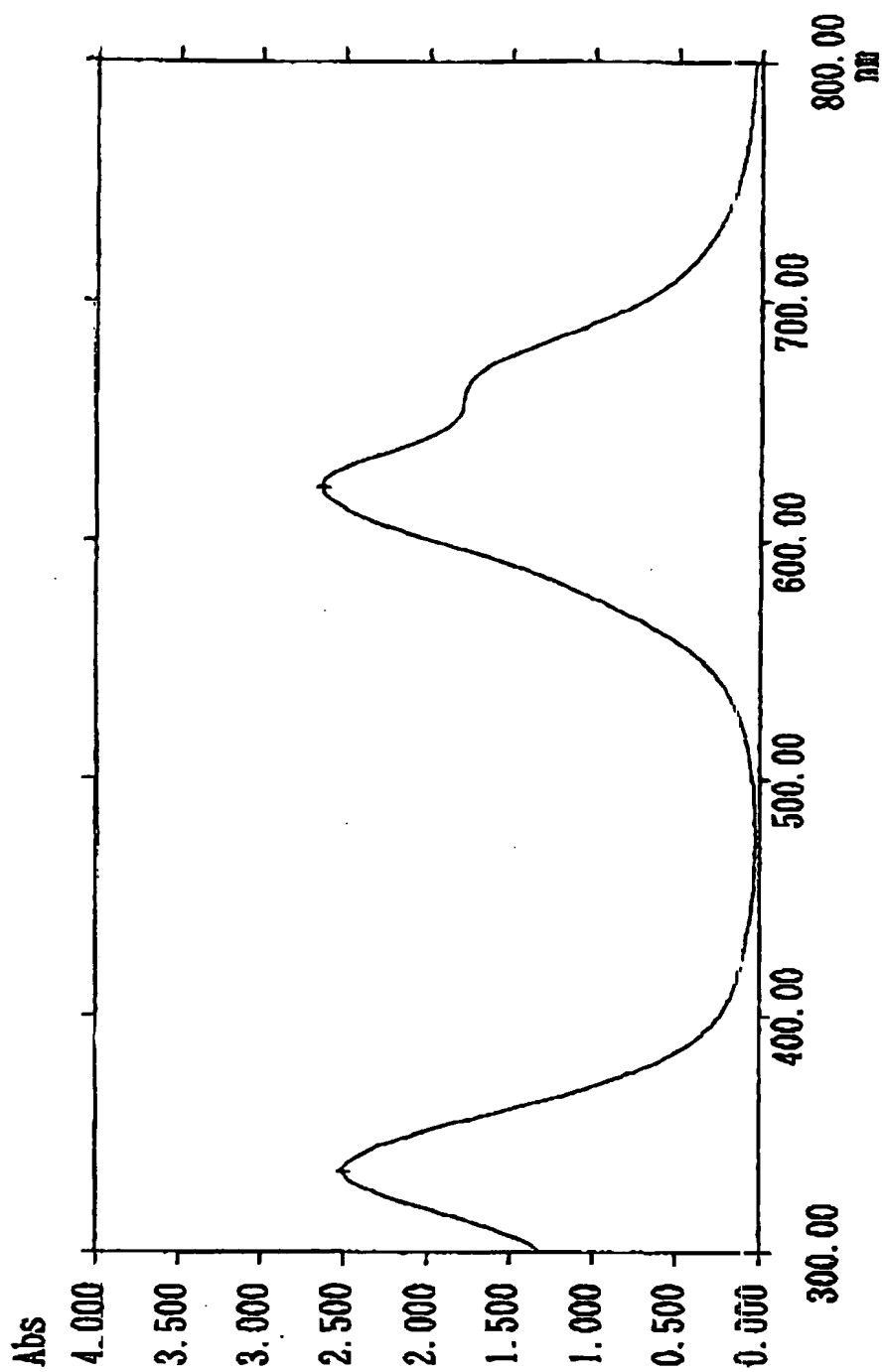
- [9] 前記前記スルホ基を有する芳香族化合物の塩が、アルカリ金属塩である、請求項1〜8の何れかに記載のインク組成物。
- [10] 前記スルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩を、インク組成物全量に対して0.1〜10重量%含んでなる、請求項1〜9の何れかに記載のインク組成物。
- [11] 前記金属フタロシアニン系シアン染料と、前記スルホ基を有する芳香族化合物及び／又はその塩との含有比率が、1:0.1〜1:10の範囲内にある、請求項1〜10の何れかに記載のインク組成物。
- [12] 更に、ノニオン系界面活性剤を含んでなる、請求項1〜11の何れかに記載のインク組成物。
- [13] 前記ノニオン系界面活性剤が、アセチレングリコール系界面活性剤である、請求項12記載のインク組成物。
- [14] 前記ノニオン系界面活性剤をインク組成物全量に対して0.1〜5重量%含んでなる、請求項12又は13に記載のインク組成物。
- [15] 更に、浸透促進剤を含んでなる、請求項1〜14の何れかに記載のインク組成物。
- [16] 前記浸透促進剤が、グリコールエーテル類である、請求項15に記載のインク組成物。
- [17] 20℃におけるインク組成物のpHが、8.0〜10.5である、請求項1〜16の何れかに記載のインク組成物。
- [18] インクジェット記録方法において用いられる、請求項1〜17の何れかに記載のインク組成物。
- [19] 前記インクジェット記録方法が、電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いた記録方法である、請求項18に記載のインク組成物。
- [20] 請求項1〜19の何れかに記載のインク組成物を少なくとも備えることを特徴とするインクカートリッジ。
- [21] インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1〜19の何れかに記載のインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。
- [22] 請求項1〜19の何れかに記載のインク組成物を用いて記録されたことを特徴とする

記録物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-362004 A (Eastman Kodak Co.), 18 December, 2002 (18.12.02), Claims & EP 1243626 A & US 6517621 B	1-22
A	JP 2002-332434 A (Canon Inc.), 22 November, 2002 (22.11.02), Claims; Par. Nos. [0088] to [0091] (Family: none)	1-22
A	JP 3-54268 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 08 March, 1991 (08.03.91), Claims; page 2, lower right column, line 11 to page 3, upper right column, the last line (Family: none)	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 October, 2004 (20.10.04)Date of mailing of the international search report
09 November, 2004 (09.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09D11/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09D11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-362004 A (イーストマン コダック カンパニー) 2002. 12. 18 特許請求の範囲 & EP 1243626 A & US 6517621 B	1-22
A	JP 2002-332434 A (キャノン株式会社) 2002. 11. 22 特許請求の範囲 【0088】 - 【0091】 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 3-54268 A (三菱化成株式会社) 1991. 03. 08 特許請求の範囲 第2頁右下欄第11行~第3頁右上欄最下行 (ファミリーなし)	1-22

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 10. 2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.